



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 4/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/24620 (43) Date de publication internationale: 15 août 1996 (15.08.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00180 (22) Date de dépôt international: 2 février 1996 (02.02.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/01380 7 février 1995 (07.02.95) FR 95/06967 13 juin 1995 (13.06.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-9200 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GRIMALDI, Sandra [FR/FR]; Immeuble La Bayonne, 7, chemin des Florales, F-13090 Aix-en-Provence (FR). LEMOIGNE, François [FR/FR]; 58, avenue des Caillols, F-13012 Marseille (FR). FINET, Jean-Pierre [FR/FR]; Mas Les Olivades, Chemin de Boussicaut, F-13280 Raphele-les-Arles (FR). TORDO, Paul [FR/FR]; 7, boulevard du Jardin-Zoologique, F-13004 Marseille (FR). NICOL, Pascal [FR/FR]; 45B, avenue du 18ème-R.I., F-64000 Pau (FR). PLECHOT, Muriel [FR/FR]; Chemin Galoubet, Quartier Castetarbe, F-64300 Orthez (FR).		(74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4 & 8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux Cédex 42 (FR). (81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, SG, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: POLYMERISATION IN THE PRESENCE OF A β-SUBSTITUTED NITROXIDE RADICAL (54) Titre: POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL NITROXYDE β-SUBSTITUÉ (57) Abstract <p>A method for polymerising or copolymerising at least one radical-polymerisable monomer in the presence of a stable free radical from the nitroxide family. The stable free radical is β-substituted and provides excellent polydispersity control while improving the polymerisation or copolymerisation rate compared with prior art stable free radicals.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes. Le radical libre stable est β-substitué et procure un excellent contrôle de la polydispersité tout en assurant une meilleure vitesse de polymérisation ou copolymérisation, si on les compare avec les radicaux libres stables mis en œuvre par l'art antérieur.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Caméroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL NITROXYDE
β-SUBSTITUE**

5 DOMAINE TECHNIQUE :

L'invention concerne un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes.

TECHNIQUE ANTERIEURE :

10 La présence d'un radical libre stable lors de la polymérisation ou copolymérisation de monomères procure un contrôle de la polymérisation et mène à des polymères à la polydispersité plus resserrée.

La qualité d'un contrôle de polymérisation ou copolymérisation peut également être appréciée par l'observation de l'augmentation de la masse
15 moléculaire moyenne en nombre en fonction du pourcentage de conversion des monomères en polymère ou copolymère. Lorsque le contrôle est bon, la masse moléculaire moyenne en nombre est linéairement proportionnelle au pourcentage de conversion. Plus on s'écarte de la linéarité, moins le contrôle est bon.

20 Le brevet US 4,581,429 décrit un procédé de fabrication d'oligomères à basse température et avec des faibles taux de conversion, faisant usage d'un composé de formule $\text{N} - \text{O} - \text{X}$ dans le milieu de polymérisation.

Les brevets US 5 322 912 et US 5 401 804 illustrent l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation du styrène. Le brevet US 5 412 047
25 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation des acrylates. Le brevet US 5 449 724 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation de l'éthylène. Les documents qui viennent d'être cités mentionnent comme radicaux libres stables des molécules cycliques lesquelles présentent en β de l'atome d'azote du groupement nitroxyde un groupement de
30 faible masse moléculaire, lesdites molécules présentant notamment l'inconvénient de ralentir considérablement la vitesse de polymérisation ou copolymérisation, de sorte qu'il est parfois difficile voire impossible de mener cette polymérisation ou copolymérisation à une température suffisamment basse pour que la polydispersité du polymère final soit suffisamment resserrée.

35 En effet, plus la température du milieu est élevée, moins le contrôle de la polymérisation ou copolymérisation est bon, de sorte que le polymère ou copolymère final présente une plus forte polydispersité.

EXPOSE DE L'INVENTION :

L'invention pallie aux inconvénients ci-dessus évoqués. Les radicaux libres stables mis en jeu dans le cadre de la présente invention 5 procurent un excellent contrôle de la polydispersité tout en assurant une meilleure vitesse de polymérisation ou copolymérisation, si on les compare avec les radicaux libres stables mis en oeuvre par l'art antérieur.

Un autre avantage de l'invention est de permettre la préparation de copolymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère en 10 présence d'un radical libre stable mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible d'accoler à ce premier bloc un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et 15 un ou plusieurs blocs de polybutadiène. La préparation de tels copolymères est habituellement très difficile par les voies radicalaires de l'art antérieur et, pour leur préparation, il est généralement fait appel aux procédés de copolymérisation par voie anionique.

La réalisation de tels copolymères par voie radicalaire nécessite un 20 bon contrôle de la polymérisation de chacun des blocs. En effet, si une réaction de terminaison vient interrompre la croissance par polymérisation d'un bloc, il ne sera pas possible de lui accoler un bloc d'un autre monomère. Les réactions de terminaison doivent donc être le moins fréquentes possible. Il y a moins de réactions de terminaisons lorsqu'au cours de la polymérisation, la masse 25 moléculaire moyenne en nombre est mieux linéairement proportionnelle au pourcentage de conversion. L'existence de réactions de terminaison se traduit par une diminution de la vitesse d'augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre en fonction du pourcentage de conversion.

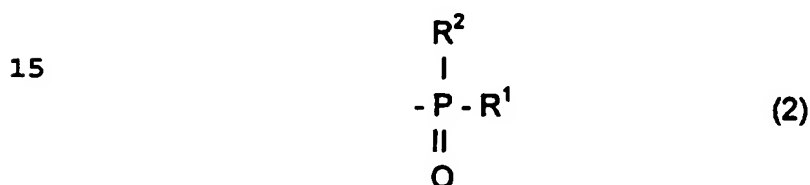
L'invention concerne la polymérisation ou copolymérisation d'au 30 moins un monomère polymérisable en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes comprenant un enchaînement de formule :



35

dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15. Le radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du

radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que 5 l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30. Le radical 10 R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450. A titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



20 dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyde, aryloxyde, aryle, aralkyloxyde, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de un à 20 atomes de carbone. R^1 et/ou R^2 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également 25 comprendre au moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de un à quatre atomes de carbone.

A titre d'exemple, le radical libre stable peut être choisi dans la liste suivante :

- 30 N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl -1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 35 N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde.

Le radical libre stable peut être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,005 % à 5 % en poids de la somme de la masse de monomère polymérisable et de radical libre stable.

Dans le cadre de la présente invention, tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser ou copolymériser par voie radicalaire, peut être utilisé.

Au moins un monomère présent dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation peut être un monomère vinylaromatique ou une oléfine ou un diène ou un monomère acrylique ou méthacrylique. Le monomère peut également être le difluorure de vinylidène ou le chlorure de vinyle.

Par monomère vinylaromatique, on entend le styrène, le styrène substitué sur le groupement vinyle par un groupement alkyle tel que l'alpha-méthylstyrène ou l'ortho-vinyltoluène, le para-vinyltoluène, l'ortho-éthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le styrène substitué sur le cycle par un halogène comme par exemple le 2,4-dichlorostyrène ainsi que le vinylanthracène.

Par diène, on entend en particulier un diène conjugué comprenant de 4 à 8 atomes de carbone tel que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le pipérylène.

Le procédé selon l'invention est plus particulièrement efficace dans le cas des monomères vinylaromatiques et des diènes.

La polymérisation ou copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés, du moment que cette polymérisation ou copolymérisation intervient par un mécanisme radicalaire, et à la différence que l'on ajoute au milieu le radical libre stable β -substitué, conformément à l'invention. Suivant la nature du ou des monomères que l'on souhaite polymériser ou copolymériser, il peut être nécessaire d'introduire dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation un initiateur de radicaux libres. L'homme du métier connaît les monomères qui nécessitent la présence d'un tel initiateur pour que ce monomère polymérise ou copolymérise. Par exemple, la polymérisation ou copolymérisation d'un diène nécessite la présence d'un initiateur de radicaux libres.

L'initiateur de radicaux libres peut-être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 50 à 50 000 ppm sur la base de la masse de monomère polymérisable ou copolymérisable.

L'initiateur de radicaux libres peut par exemple être choisi parmi ceux de type peroxyde ou de type azo. on peut citer à titre d'exemple les

initiateurs suivants : peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, peracétate de tert-butyle, perpivalate de tert-amyle, per-2-éthylhexanoate de butyle, perpivalate de tert-butyle, pernédécanoate de tert-butyle, perisononanoate de tert-butyle, pernédécanoate de tert-amyle, perbenzoate de tert-butyle, peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle, peroxydicarbonate de dicyclohexyle, pernédécanoate de cumyle, permaléate de tert-butyle, 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile), 2,2'-azobis(cyclohexanenitrile), 2,2'-azobis-(2-méthylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile).

Dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique et que l'on souhaite un excellent contrôle de la croissance du polymère ou copolymère de façon à ce que ce dernier soit de polydispersité particulièrement étroite, il est préférable de mener la polymérisation ou copolymérisation à une température à laquelle aucune polymérisation ou copolymérisation n'est observée en l'absence d'initiateur de radicaux libres, et d'ajouter un initiateur de radicaux libres dans le milieu. Par exemple, dans le cas de la polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique, on est dans cette situation lorsque la température est inférieure à environ 120°C. Des vitesses appréciables de polymérisation ou copolymérisation sont néanmoins obtenues par le procédé de l'invention lorsque la température est comprise entre 90 et 120°C, par exemple entre 100 et 120° C, et que l'on a ajouté un initiateur de radicaux libre au milieu.

Néanmoins, si l'on accepte une polydispersité plus élevée, il n'est pas exclu de chauffer le milieu à de plus fortes températures.

Ainsi, dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique, la polymérisation ou copolymérisation peut être initiée thermiquement et sans initiateur de radicaux libres, auquel cas elle est généralement conduite entre 120 et 200°C et de préférence entre 120 et 160°C. Si un initiateur de radicaux libres a été introduit, il est possible de réaliser la polymérisation ou copolymérisation entre 25 et 120°C mais on peut également, suivant la nature de l'initiateur et en particulier sa température de demi-vie, chauffer jusqu'à 200°C, si l'on préfère une plus grande vitesse de polymérisation au détriment de la polydispersité.

Dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique, la polymérisation ou copolymérisation peut être menée en masse, en suspension ou en solution.

Dans le cas d'un diène, la polymérisation ou copolymérisation est généralement réalisée en solution ou suspension. Le milieu de polymérisation

ou copolymérisation peut être destiné à mener à un polymère vinylaromatique choc, auquel cas il comprend généralement au moins un monomère vinylaromatique et un caoutchouc, ce dernier étant généralement un polydiène conjugué tel qu'un ou plusieurs polybutadiènes.

5 L'invention concerne également la préparation de copolymères. Par exemple, lorsqu'au moins un monomère vinylaromatique est présent dans le milieu, on peut copolymériser ce monomère avec, par exemple, au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un ester d'alkyle dont le groupement alkyle contient de 1 à 4
10 atomes de carbone, un N-alkylmaléimide dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, le N-phénylmaléimide.

Bien entendu, suivant les conditions de polymérisation ou copolymérisation, et en particulier la durée, la température, le degré de conversion de monomère en polymère ou copolymère, il est possible de réaliser
15 des produits de masse moléculaire très différente.

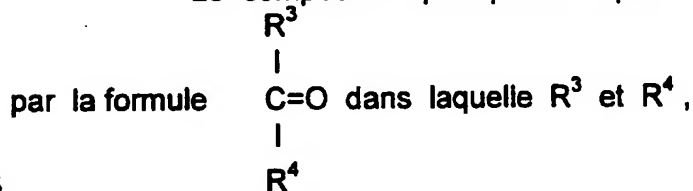
L'invention concerne à la fois la préparation d'oligomères, polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, que celle de polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000, comme les hauts-polymères de masse moléculaire
20 moyenne en poids allant généralement de 100 000 à 400 000.

L'invention concerne à la fois les procédés de polymérisation ou copolymérisation dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est inférieur à 50 % que ceux dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %.

25 Le procédé de préparation de l'amine secondaire peut comprendre une étape de réaction entre :

- un composé C comprenant un groupement carbonyle,
- une amine primaire,
- un dérivé phosphoré comprenant un groupement phosphoryle.

30 Le composé C peut par exemple être représenté



35

pouvant être identiques ou différents, peuvent représenter divers radicaux tels qu'un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle ou aralkyle comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone. Les radicaux R^3 et R^4 peuvent

également être reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone du groupement carbonyle. Le composé C peut être choisi parmi les aldéhydes ou les cétones.

A titre d'exemple, le composé C peut être :

- 5 - le triméthylacétaldéhyde,
- l'isobutyraldéhyde,
- la diéthylcétone,
- la dibutylcétone,
- la méthyléthylcétone
- 10 - la cyclohexanone,
- la 4-tertiobutylcyclohexanone,
- la tétralone.

L'amine primaire peut être représentée par la formule R^5-NH_2 dans laquelle R^5 peut représenter par exemple un radical hydrocarboné linéaire ou
15 ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre au moins un cycle, ledit radical comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, tel qu'un radical alkyle, aryle, aralkyle. A titre d'exemple, le radical R^5 peut être choisi parmi les radicaux suivants : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, tertibutyle, diphenylméthyle, triphenylméthyle, phényle, naphthyle, benzyle, phényl-1-éthyle.

20 Le dérivé phosphoré peut être représenté par la formule $HP(O)(R^6)(R^7)$ dans laquelle R^6 et R^7 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de un à 20 atomes de carbone. R^6 et/ou R^7 peuvent également être un atome d'halogène
25 comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. A titre d'exemple, les radicaux R^6 et R^7 peuvent être choisis parmi les radicaux suivants : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, tertibutyle, n-butyle, phényle, benzyle, méthoxy, éthoxy, trifluorométhyle, benzyloxy.

A titre d'exemple, le dérivé phosphoré peut être : le phosphite de
30 diéthyle, le phosphite de dibenzyle, le phosphite de diisopropyle, le phosphite de di-n-dodécyle, la diphenylphosphine oxyde, la dibenzylphosphine oxyde.

Pour la réaction, on met de préférence tout d'abord en contact le composé C et l'amine primaire, puis dans un deuxième temps, on ajoute le dérivé phosphoré.

35 L'étape de réaction peut être effectuée par exemple entre 0 et 100°C, et de préférence entre 20 et 60°C.

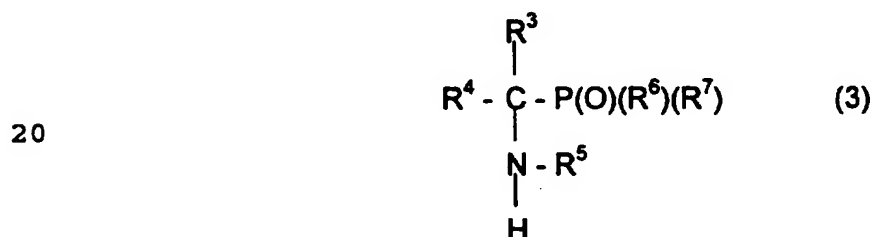
De préférence, le rapport molaire du dérivé phosphoré sur le composé C est supérieur à 1.

De préférence, le rapport molaire du composé C sur l'amine primaire va de 0,8 à 1,5.

5 A la suite de l'étape de réaction, le milieu contient une amine secondaire, également objet de la présente invention. Cette amine secondaire peut, si nécessaire, être isolée de toute façon appropriée.

En particulier, on peut acidifier le milieu par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de l'amine secondaire, puis
10 ajouter au milieu un solvant organique tel qu'un éther pour solubiliser les espèces à éliminer, puis isoler la phase aqueuse, puis ajouter dans cette phase aqueuse du carbonate de sodium pour libérer l'amine secondaire. Cette dernière est ensuite extraite par un solvant organique tel qu'un éther pour être ensuite isolée après évaporation du solvant.

15 L'amine secondaire peut être représentée par la formule :



25 dans laquelle les radicaux R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et R^7 conservent les significations précédemment données.

L'amine secondaire peut servir à la préparation d'un nitroxyde.

Le procédé de préparation de ce nitroxyde, comprend, après formation de l'amine secondaire, une étape d'oxydation de cette amine
30 secondaire, capable de remplacer son groupement $>N-H$ par un groupement $>N-O$. On liste ci-après, de façon non exhaustive quelques techniques appropriées :

- réaction de l'amine secondaire avec l'eau oxygénée, dont le principe est enseigné par la demande de brevet EP 0 488 403 ;
- 35 - réaction de l'amine secondaire avec le diméthylidioxirane suivant le principe enseigné dans R.W. Murray et M. Singh, Tetrahedron Letters, 1988, 29(37), 4677-4680 (ou US 5 087 752) ;

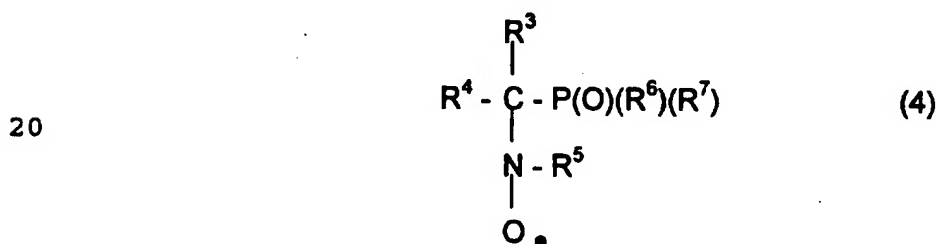
- réaction de l'amine secondaire avec l'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA), selon le principe enseigné dans J. Am. Chem. Soc., 1967, 89(12), 3055-3056.

On peut également utiliser les techniques décrites dans les 5 demandes de brevet EP 0 157 738 et GB 1 199 351.

Pour ce qui concerne la méthode d'oxydation au MCPBA, on préfère réaliser l'oxydation dans les conditions suivantes :

- rapport molaire de l'amine secondaire sur le MCPBA compris entre 0,5 et 1 et de manière encore préférée entre 0,8 et 1 ;
- 10 - température comprise entre -10 et 10°C,
- utilisation d'un solvant inerte de façon à pouvoir mieux contrôler l'exothermicité de la réaction. Ce solvant peut par exemple être choisi dans la famille des solvants chlorés comme le dichlorométhane, ou le chloroforme.

15 Le nitroxyde peut être représenté par la formule :



25 dans laquelle les radicaux R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et R^7 conservent les significations précédemment données. A la suite de cette étape d'oxydation au MCPBA, le nitroxyde peut être purifié, par exemple par élution sur colonne de silice, puis isolé après évaporation des solvants éventuellement nécessaires.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION :

30 On donne ci-après la signification de quelques abréviations utilisées dans les exemples :

- | | |
|------------|--|
| Per. Benz. | : Peroxyde de Benzoyle |
| AIBN | : 2,2'-azobis(isobutyronitrile) |
| Tempo | : 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy |
| 35 DTBN | : di-tertiobutylnitroxyde |

Exemple 1

a) Synthèse du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthyl-amino)propyl phosphonate de diéthyle

On mélange à la température ambiante sous atmosphère d'azote, 5 dans un ballon bicol de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition 6,68 g (0,077 mole) de pivalaldéhyde et 5,62 g (0,077 mole) de tertibutyl amine. Le mélange est ensuite porté à 30°C pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on ajoute goutte à goutte au milieu 26,23 g (0,19 mole) de phosphite de diéthyle à la température ambiante. Le 10 mélange est ensuite porté sous agitation à 40°C pendant 24 heures.

Après retour à la température ambiante, on ajoute 20 ml d'éther diéthylique et l'on refroidit à 10°C. On acidifie alors le milieu par une solution aqueuse à 5% en volume d'acide chlorhydrique, jusqu'à l'obtention d'un pH de 3 dans la phase aqueuse. On ajoute alors 120 ml d'éther diéthylique. On ajoute 15 ensuite 10 g d'hydrogène-carbonate de sodium pur, jusqu'à l'obtention d'un pH de 8 dans la phase aqueuse. On extrait ensuite l'amine par quatre extractions successives de 60 ml d'éther diéthylique chacune, puis on sèche la phase organique ainsi obtenue par environ 5 g de sulfate de sodium anhydre. Après filtration, on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif à 40°C sous 1 mbar, puis à 20 l'aide d'une rampe à vide à température ambiante sous 0,2 mbar. On a ainsi obtenu 19,36 g de 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthylamine)propyl phosphonate de diéthyle. Les caractéristiques RMN de ce produit sont les suivantes :

RMN ^1H dans CDCl_3 :

- 25 0,99 ppm (s ; 9H ; tBu) ;
 1,06 ppm (s ; 9H ; tBu) ;
 1,28 ppm (t ; 6H ; $J_{\text{H-H}} = 7,1\text{Hz}$; CH_3) ;
 2,69 ppm (d ; 1H ; $J_{\text{H-P}} = 17,9\text{ Hz}$; H en α du P) ;
 4,06 ppm (massif ; 4H ; $J_{\text{H-H}} = 7,1\text{Hz}$; CH_2).

30

RMN ^{13}C dans CDCl_3 :

- 16,49 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 5,5\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) ;
 27,90 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,1\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}$) ;
 30,74 ppm (s ; $\text{CH}_3\text{-C-N}$) ;
 35 35,24 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 9,6\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}$) ;
 50,93 ppm (s ; $\text{CH}_3\text{-C-N}$) ;
 59,42 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 132,9\text{Hz}$; CH) ;

11

61,39 ppm (d ; $J_{C-P} = 7,1\text{Hz}$; CH_2).

RMN ^{31}P dans CDCl_3 :

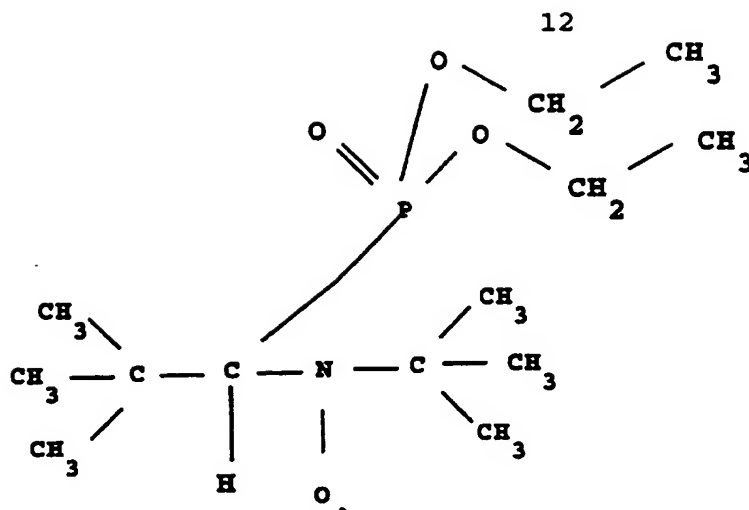
29,84 ppm.

5

b) Synthèse du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde

10 On dissout 2,28 g (0,0082 mole) de l'amine préparée au a) dans 5 ml de dichlorométhane, à température ambiante, puis on introduit la solution ainsi obtenue dans un ballon refroidi à 0°C et muni d'une agitation magnétique. On additionne au goutte à goutte une solution de 1,29 g (0,0075 mole) d'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) dans 5 ml de dichlorométhane. Après 6
15 heures d'agitation à température ambiante, on ajoute au mélange une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 jusqu'à disparition du dégagement de CO_2 , soit environ 30 ml de cette solution. On récupère la phase organique que l'on sèche par environ 5 g de sulfate de sodium. On élimine ensuite le solvant à
20 température ambiante sous 0,2 mbar. On obtient ainsi 1,39 g d'une huile orange. On purifie cette huile sur une colonne de diamètre de 4 cm et 30 cm de hauteur contenant 100 g de silice (silicagel 60, granulométrie 0,040-0,063 mm) en procédant comme suit : On prépare une suspension comprenant les 100 g de silice mélangés avec 200 ml d'un éluant constitué d'un mélange
25 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}/\text{pentane}$ dans les proportions volumiques de 1/1/2. La colonne est remplie de cette suspension et on laisse reposer une heure, puis l'on dépose en tête de colonne les 1,39 g d'huile orange sous la forme d'une solution à 80 % en volume dans l'éluant. Au moins 200 ml d'éluant sont nécessaires pour purifier le produit. Le liquide en pied de colonne est récupéré par fractions de 15 ml. On
30 procède ensuite à l'élimination des espèces volatiles, tout d'abord à l'évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à une pression résiduelle de 1 mbar puis à l'aide d'une rampe à vide à la température ambiante sous 0,2 mbar. On recueille finalement 1,06 g de N-tertiobutyl-1-diéthyl-phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde et dont la formule développée est :

35



L'analyse élémentaire du produit final est conforme aux valeurs calculées. Les données RPE de ce produit sont les suivantes :

$$a_P = 45,26 \text{ G}$$

$$a_N = 14,27 \text{ G}$$

$$g = 2,0061 \text{ (facteur de Landé)}$$

5

Ce radical est stable dans la mesure où son spectre RPE ne montre pas de modification sensible après un stockage de deux mois à 25°C.

10

Par souci de simplification, ce produit est appelé β -P.

Exemple 2

a) Synthèse du magnésien $(CH_3)_2CH-MgBr$

15

Dans un ballon bicol de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant comprenant un piège à $CaCl_2$, on place 1 g (0,041 mole) de copeaux de magnésium recouverts de 10 ml d'éther diéthylique, puis un cristal (environ 5 mg) d'iode, ce dernier ayant pour fonction d'activer le magnésium et de démarrer la réaction.

20

On additionne ensuite au goutte à goutte et par l'intermédiaire d'une ampoule à addition 5,04 g de bromure d'isopropyle (0,041 mole) dilué dans 10 ml d'éther diéthylique. Le milieu est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 3 heures.

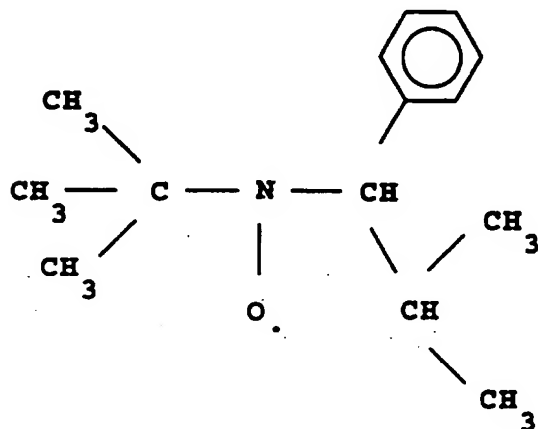
25 b)

Préparation du N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl propyl nitroxyde

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, purgé à l'azote, on place 0,3 g de phényl-N-tertiobutyl nitron

(PBN) soit 0,0017 mole, en solution dans 5 ml d'éther diéthylique. On verse ensuite au goutte à goutte, la solution du magnésien préparée au a). On ajoute ensuite 10 ml d'eau distillée, et le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 2 heures. On procède alors à une extraction par 5 2 fois 20 ml d'éther diéthylique, puis la phase organique est séchée par 5 g de sulfate de sodium. Après filtration, on procède à une élimination des espèces volatiles de la solution organique à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à 1 mbar, puis à l'aide d'une rampe à vide à température ambiante sous 0,2 mbar. On obtient ainsi 0,42 g d'un liquide jaune-orange. On procède ensuite à une 10 purification sur silice identique à celle décrite à l'exemple 1b) sauf que l'éluant est un mélange pentane/acétone dans un rapport volumique de 90/10. Après évaporation de l'éluant de la même façon qu'à l'exemple 1b), on recueille 0,1 g de N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl-propyl nitroxyde dont la formule développée est :

15



L'analyse élémentaire du produit final est conforme aux valeurs 20 calculées. Les données RPE de ce produit sont les suivantes :

$$a_N = 15,21 \text{ G}$$

$$a_H = 3,01 \text{ G.}$$

Ce radical est stable dans la mesure où son spectre RPE ne montre pas de modification sensible après un stockage de deux mois à 25°C. Par souci 25 de simplification, ce produit est appelé β - ϕ .

Exemples 3 à 16

Dans un réacteur en acier inoxydable de 0,25 litre équipé d'un agitateur à ruban et d'une régulation de température, on introduit à 20°C et sous atmosphère d'azote, 150 g de styrène, y millimoles d'initiateur et x millimoles de radical libre stable. L'ensemble est porté à une température T (°C). L'instant 5 auquel le mélange atteint la température T est défini comme l'instant de départ de l'essai.

On procède alors à des prélèvements au cours du temps pour analyse :

- 10 - de la conversion en polymère ("conv" dans les tableaux), qui correspond au pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 mbars pendant 20 minutes à 200°C de l'échantillon prélevé par rapport à son poids initial ;
- de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et en nombre (Mn) et donc de la polydispersité P laquelle est égale à M_w/M_n , ces 15 déterminations étant réalisées par chromatographie à perméation de gel.

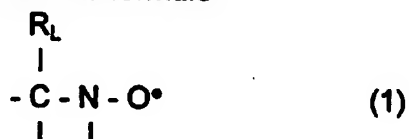
Les tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats en fonction de la nature et des quantités x et y respectivement de radical libre stable et d'initiateur introduites. Les tableaux 1 et 2 donnent l'évolution de Mn, de la conversion et de la polydispersité en fonction de la durée de polymérisation à compter de l'instant 20 initial. Les exemples 10 à 16 sont comparatifs.

Exemple n°									
Radical libre stable	Nature	3	4	5	6	7	8	9	
		β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	
	Quantité x (millimole)	9,42	1,53	1,53	0,75	1,09	5,78	9,55	
Initiateur	Nature	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	AIBN	AIBN	Per. Benz.	
	Quantité y (millimole)	3,76	0,62	0,62	0,31	0,91	2,74	3,8	
T (°C)		125	125	110	110	95	95	125	
Mn	1h40 min.	9700	53000	30600	39000	34700	6600	8300	
	3h30 min. 7h 20h	15000 19800	69000 107000	47600 87000	70000 105000	44100 58400 126800	9400 12900 22200	11100 14400	
Conv. (%)	1h40 min.	35	33,8	17,5	17	14	10,4	25	
	3h30 min. 7h 20h	52,8 70,2	50,6 78,5	30 51	26,5 45	17,7 28,4 61,6	20,2 30 53	44 60	
P	1h40 min.	1,13	1,35	1,15	1,2	1,64	1,33	1,14	
	3h30 min. 7h 20h	1,18 1,17	1,53 1,47	1,18 1,38	1,39 1,52	1,50 1,43 1,59	1,27 1,25 1,14	1,11 1,10	

Exemple Comparatif n°									
Radical libre stable	Nature	10	11	12	13	14	15	16	DTBN
		Tempo	Tempo	Tempo	Tempo	Tempo			
	Quantité x (millimole)	21,8	3,72	1,34	0,77	21,8			9,24
Initiateur	Nature	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	Per. Benz.	
	Quantité y (millimole)	16,94	2,85	1,03	0,62	16,94	16,94	3,71	
T (°C)		125	125	125	125	110	125	125	
Mn	1h40 min. 3h30 min. 7h 20h		18500	33000	33500		17000	4500	
		3300	36900		66500				
Conv. (%)	1h40 min. 3h30 min. 7h 20h		19		23	0	72	0	
		16	51,8	57	61	0		0	9
P	1h40 min. 3h30 min. 7h 20h				1,62		2,8		
		1,32	1,49	1,42	1,53			1,17	

REVENDICATIONS

1. Procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable comprenant un enchaînement de formule



dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que R_L présente une masse molaire supérieure à 30.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que R_L présente une masse molaire comprise entre 40 et 450.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R_L comprend un groupement phosphoryle.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que R_L peut être représenté par la formule



dans laquelle R_1 et R_2 , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyle, aryloxyle, aryle, aralkyloxyle, perfluoroalkyle, aralkyle.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que R_1 et R_2 comprennent de un à 20 atomes de carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R_L comprend au moins un cycle aromatique.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que R_L est un radical phényle.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le radical libre stable est le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde.

11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le radical libre stable est le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl propyl nitroxyde.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le radical libre stable est présent à raison de 0,005 % à 5 % en poids de la somme de la masse de monomère polymérisable et de radical libre stable.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'un initiateur de radicaux libres est présent.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est présent à raison de 50 à 50 000 ppm sur la base de la masse de monomère polymérisable.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il mène à des polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'il mène à des polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 400 000.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé en ce que au moins un monomère polymérisable est vinylaromatique.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que au moins un monomère vinylaromatique est le styrène.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que la température est comprise entre 90 et 120° C.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que la température est comprise entre 100 et 120° C.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que la température est comprise entre 120 et 200° C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/FR 96/00180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 135 280 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 March 1985 see claims 1,5,8-12; examples 40-47 ---	1-3
A	EP,A,0 035 291 (AKZO NV) 9 September 1981 see example 8 ---	1
A	US,A,2 768 156 (H. BREDERECK ET AL.) 23 October 1956 see example 11 ---	1
A,P	US,A,5 412 047 (GEORGES MICHAEL K ET AL) 2 May 1995 cited in the application see claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1996

Date of mailing of the international search report

12-06-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LOISELET-TAISNE, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0135280	27-03-85	AU-B- 571240	14-04-88
		DE-A- 3486145	17-06-93
		JP-C- 1797643	28-10-93
		JP-B- 5006537	26-01-93
		JP-A- 60089452	20-05-85
		US-A- 4581429	08-04-86
		AU-B- 3037884	17-01-85

EP-A-0035291	09-09-81	CA-A- 1171199	17-07-84
		CA-A- 1199447	14-01-86
		JP-C- 1720801	24-12-92
		JP-B- 3079364	18-12-91
		JP-A- 56135506	23-10-81
		US-A- 4347342	31-08-82
		US-A- 4374938	22-02-83

US-A-2768156	23-10-56	NONE	

US-A-5412047	02-05-95	AU-B- 2469195	05-12-95
		WO-A- 9531484	23-11-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 96/00180

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 135 280 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 Mars 1985 voir revendications 1,5,8-12; exemples 40-47	1-3
A	EP,A,0 035 291 (AKZO NV) 9 Septembre 1981 voir exemple 8	1
A	US,A,2 768 156 (H. BREDERECK ET AL.) 23 Octobre 1956 voir exemple 11	1
A,P	US,A,5 412 047 (GEORGES MICHAEL K ET AL) 2 Mai 1995 cité dans la demande voir revendications	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Mai 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12-06-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 H'V Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LOISELET-TAISNE, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 96/00180

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0135280	27-03-85	AU-B- 571240	14-04-88
		DE-A- 3486145	17-06-93
		JP-C- 1797643	28-10-93
		JP-B- 5006537	26-01-93
		JP-A- 60089452	20-05-85
		US-A- 4581429	08-04-86
		AU-B- 3037884	17-01-85

EP-A-0035291	09-09-81	CA-A- 1171199	17-07-84
		CA-A- 1199447	14-01-86
		JP-C- 1720801	24-12-92
		JP-B- 3079364	18-12-91
		JP-A- 56135506	23-10-81
		US-A- 4347342	31-08-82
		US-A- 4374938	22-02-83

US-A-2768156	23-10-56	AUCUN	

US-A-5412047	02-05-95	AU-B- 2469195	05-12-95
		WO-A- 9531484	23-11-95

POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A β -SUBSTITUTED NITROXIDE RADICAL

TECHNICAL FIELD

The invention relates to a procedure for the radical polymerization or copolymerization of at least one polymerizable monomer in the presence of a stable free radical from the nitroxide family.

PRIOR ART

The presence of a stable free radical during the polymerization or copolymerization of monomers allows the polymerization to be controlled, and leads to the creation of polymers having a tighter polydispersity index.

The quality of the control of polymerization or copolymerization may also be evaluated through the observation of the increase in the number average molecular weight, as a function of the percentage conversion of the monomers into polymers or copolymers. When the control is good, the number average molecular weight is linearly proportional to the conversion percentage. The greater the divergence from linearity, the worse the control.

U.S. patent No. 4,581,429 describes a procedure for the manufacture of oligomers at low temperature and with low conversion ratios, through the use of a compound having the formula $=N-O-X$ in the polymerization mixture.

U.S. patents No. 5,332,912 and No. 5,401,804 illustrate the effect of stable free radicals on the polymerization of styrene. U.S. patent No. 5,412,047 illustrates the effect of stable free radicals on the polymerization of acrylates. U.S. patent No. 5,449,724 illustrates the effect of stable free radicals on the polymerization of ethylene. These documents mention, as stable free radicals, cyclic molecules which have, at the β [position] of the nitrogen atom in the nitroxide group, a group whose molecular weight is low. The said cyclic molecules have the particular disadvantage of significantly slowing the polymerization or copolymerization speed, making it sometimes difficult or even impossible to conduct the polymerization or copolymerization at a temperature that is low enough for the final polymer to have a sufficiently tight polydispersity index.

In short, the higher the temperature of the mixture, the lower the quality of the polymerization or copolymerization, such that the final polymer or copolymer has a higher polydispersity index.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention remedies the above-mentioned disadvantages. The stable free radicals that are used within the scope of the present invention allow excellent control of the polydispersity index, while ensuring a better polymerization or copolymerization speed, in comparison with the stable free radicals that have been employed in the prior art.

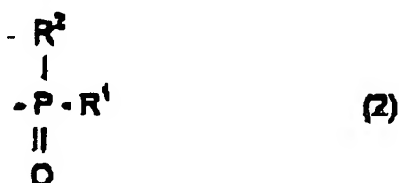
Another advantage of the invention is that it allows the preparation of block copolymers. In fact, the polymerization of an initial monomer in the presence of a stable free radical produces a block of living polymer. A block of another polymer can then be joined to this first block by placing the first block of living polymer in the polymerization mixture for a second monomer. In this way, block copolymers can be formed, such as (for example) copolymers consisting of one or more blocks of polystyrene and one or more blocks of polybutadiene. The preparation of such copolymers through the use of the radical methods described in the prior art is usually very difficult. Their preparation usually involves the use of anionic copolymerization procedures.

The creation of such copolymers through radical methods requires good control of the polymerization of each of the blocks. In fact, if the growth of a block by polymerization is interrupted by a termination reaction, it will not be possible to join a block of another monomer to that block. Thus, termination reactions should take place as infrequently as possible. There are fewer termination reactions when, during polymerization, the number average molecular weight is more linearly proportional to the conversion percentage. The presence of termination reactions is indicated by a reduction in the rate of increase of the number average molecular weight as a function of the conversion percentage.

The invention relates to the polymerization or copolymerization of at least one polymerizable monomer in the presence of a stable free radical from the nitroxide family, which stable free radical includes a chain having the following formula:



in which the molecular weight of the R_L radical is greater than 15. The monovalent R_L radical is said to be in the β position in relation to the nitrogen atom in the nitroxide radical. The remaining valences of the carbon atom and of the nitrogen atom in formula (1) may be linked to various radicals, such as a hydrogen atom or a hydrocarbon radical (such as an alkyl, aryl, or aralkyl radical) having from 1 to 10 carbon atoms. The carbon atom and the nitrogen atom in formula (1) may be linked to each other by a bivalent radical, so as to form a ring. However, the remaining valences of the carbon atom and of the nitrogen atom in formula (1) are preferably linked to monovalent radicals. The molar weight of the R_L radical is preferably greater than 30. The molar weight of the R_L radical may, for example, be between 40 and 450. For instance, the R_L radical may be a radical that includes a phosphoryl group, in which case the said R_L radical may be represented by the following formula:



in which R^1 and R^2 , which may be identical or different, may be selected from among the alkyl radicals, the cycloalkyl radicals, the alkoxy radicals, the aryloxy radicals, the aryl radicals, the aralkyloxy radicals, the perfluoroalkyl radicals, and the aralkyl radicals, and may have from 1 to 20 carbon atoms. R^1 and/or R^2 may also be a halogen atom, such as an atom of chlorine, bromine, fluorine, or iodine. The R_L radical may also have at least one aromatic ring, as in the phenyl radical or the naphthyl radical, the latter of which may be substituted, for example, by an alkyl radical having at least 1 to 4 carbon atoms.

For example, the stable free radical may be selected from the following list:

- N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

- N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-phenyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide
- N-(1-phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

The stable free radical may be introduced into the polymerization or copolymerization mixture at a ratio of 0.005% to 5% by weight of the total weight of the polymerizable monomer and of the stable free radical.

Within the scope of the present invention, any monomer may be used that has a carbon-carbon double bond which is capable of being polymerized or copolymerized through radical means.

At least one monomer that is present in the polymerization or copolymerization mixture may be a vinylaromatic monomer, an olefin, a diene, or an acrylic or methacrylic monomer. The monomer may also be vinylidene difluoride or vinyl chloride.

The term "vinylaromatic monomer" refers to styrene, styrene with a substituted alkyl group on the vinyl group (such as alpha-methylstyrene, ortho-vinyltoluene, para-vinyltoluene, ortho-ethylstyrene, or 2,4-dimethylstyrene), or styrene with a substituted halogen on the ring (such as 2,4-dichlorostyrene or vinylanthracene).

The term "diene" refers in particular to a conjugated diene having from 4 to 8 carbon atoms, such as 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, and piperylene.

The procedure according to the invention is especially effective for vinylaromatic monomers and dienes.

The polymerization or copolymerization process takes place under the standard conditions known to those skilled in the art, in consideration of the monomer(s) in question (because this polymerization or copolymerization process takes place through a radical mechanism), with the difference, that in accordance with the invention, the β -substituted stable free radical is added to the mixture. Depending on the nature of the monomer(s) to be polymerized or copolymerized, it may be necessary to introduce a free-radical trigger into the polymerization or copolymerization mixture. Those skilled in the art are familiar with the monomers that

require the presence of such a trigger in order for the monomer to be polymerized or copolymerized. For example, the polymerization or copolymerization of a diene requires the presence of a free-radical trigger.

The free-radical trigger may be introduced into the polymerization or copolymerization mixture at a ratio of 50 to 50,000 ppm (parts per million), in accordance with the weight of the polymerizable or copolymerizable monomer.

The free-radical trigger may be selected (for example) from among the peroxide or azo triggers. Examples include the following triggers: benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butyl peracetate, tert-amyl perpivalate, butyl per-2-ethylhexanoate, tert-butyl perpivalate, tert-butyl perneodecanoate, tert-butyl perisononanoate, tert-amyl perneodecanoate, tert-butyl perbenzoate, di-2-ethylhexyl peroxidicarbonate, dicyclohexyl peroxidicarbonate, cumenyl perneodecanoate, tert-butyl permaleate, 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethyl-valeronitrile), 2,2'-azobis(cyclohexanenitrile), 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), and 2,2'-azobis(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitrile).

If the mixture contains a vinylaromatic monomer and excellent control is desired for the growth of the polymer or copolymer, such that the polydispersity index of the latter product is particularly tight, the polymerization or copolymerization procedure is preferably carried out at a temperature at which no polymerization or copolymerization is observed when a free-radical trigger is not present, with a free-radical trigger being added to the mixture. For example, for the polymerization or copolymerization of at least one vinylaromatic monomer, this condition is met when the temperature is below approximately 120°C. However, notable polymerization or copolymerization speeds are obtained with the procedure according to the invention when the temperature is between 90 and 120°C (for example, between 100 and 120°C), and when a free-radical trigger is added to the mixture.

Nevertheless, if a higher polydispersity index is acceptable, the mixture may be heated to higher temperatures.

Thus, if the mixture contains a vinylaromatic monomer, polymerization or copolymerization may be initiated thermally, without the presence of a free-radical trigger, in which case the reaction usually takes place between 120 and 200°C, and preferably between 120 and 180°C. If a free-radical trigger has been introduced, polymerization or

copolymerization may be achieved at a temperature between 25 and 120°C. However, depending on the type of trigger (and, in particular, on its half-life temperature), the mixture may be heated to a temperature as high as 200°C if a higher polymerization speed is preferred, at the expense of the polydispersity index.

If the mixture contains a vinylaromatic monomer, polymerization or copolymerization may take place with the ingredients in a mass, in suspension, or in solution.

For a diene, polymerization or copolymerization usually takes place in solution or in a suspension. The polymerization or copolymerization process may be intended to produce a [high-]impact vinylaromatic polymer, in which case the procedure usually includes at least one vinylaromatic monomer and a rubber. The latter ingredient is usually a conjugated polydiene, such as one or more polybutadienes.

The invention also relates to the preparation of copolymers. For example, when at least one vinylaromatic monomer is present in the mixture, this monomer may be copolymerized with (for example) at least one monomer selected from among acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylic acid, methacrylic acid, an alkyl ester whose alkyl group contains from 1 to 4 carbon atoms, an N-alkyl maleimide whose alkyl group contains from 1 to 4 carbon atoms, or N-phenylmaleimide.

Naturally, depending on the polymerization or copolymerization conditions and, in particular, on the duration, temperature, and the degree of conversion of the monomer into a polymer or copolymer, products having very different molecular weights can be obtained.

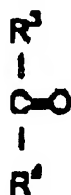
The invention relates to the preparation of oligomers, polymers, or copolymers whose average molecular weight is less than 10,000; to the preparation of polymers or copolymers whose average molecular weight is greater than 10,000; and also to the preparation of high polymers whose average molecular weight usually ranges from 100,000 to 400,000.

The invention also relates to polymerization or copolymerization procedures whose monomer-to-polymer or monomer-to-copolymer conversion ratio is less than 50%, and to polymerization or copolymerization procedures whose monomer-to-polymer or monomer-to-copolymer conversion ratio is greater than 50%.

The procedure for the preparation of the secondary amine may include a stage consisting of a reaction between the following ingredients:

- A carbon compound that has a carbonyl group;
- A primary amine; and
- A phosphorylated derivative that has a phosphoryl group.

The carbon compound may, for example, be represented by the following formula:



in which R^3 and R^4 , which may be identical or different, may represent various radicals, such as a hydrogen atom or an alkyl radical, an aryl radical, or an aralkyl radical having (for example) from 1 to 10 carbon atoms. The R^3 and R^4 radicals may also be linked to each other so as to form a ring that includes the carbon atom in the carbonyl group. The carbon compound may be selected from among the aldehydes or ketones.

For example, the carbon compound may consist of:

- Trimethylacetaldehyde;
- Isobutyraldehyde;
- Diethylketone;
- Dibutylketone;
- Methyl ethylketone;
- Cyclohexanone;
- 4-tert-butyl cyclohexanone; or
- Tetralone.

The primary amine may be represented by the following formula:



in which R^5 may represent (for example) a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical, which may contain at least one ring. The said radical, which may have from 1 to 30 carbon atoms; may be an alkyl, aryl, or aralkyl radical. For example, the R^5 radical may be selected from among the following radicals: the methyl, ethyl, propyl, isopropyl, tert-butyl, diphenylmethyl, triphenylmethyl, phenyl, naphthyl, benzyl, or phenyl-1-ethyl radicals.

The phosphorated derivative may be represented by the following formula:



in which R^6 and R^7 , which may be identical or different, may be selected from among the alkyl, cycloalkyl, alkoxyl, aryloxy, aryl, aralkyloxy, perfluoroalkyl, or aralkyl radicals, and may have from 1 to 20 carbon atoms. R^6 and/or R^7 may also be a halogen atom, such as an atom of chlorine, bromine, fluorine, or iodine. For example, the R^6 and R^7 radicals may be selected from among the following radicals: the methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, tert-butyl, n-butyl, phenyl, benzyl, methoxyl, ethoxyl, trifluoromethyl, or benzyloxy radicals.

For example, the phosphorated derivative may be diethyl phosphite, dibenzyl phosphite, diisopropyl phosphite, di-n-dodecyl phosphite, diphenylphosphine oxide, or dibenzylphosphine oxide.

In order for the reaction to take place, the carbon compound and the primary amine are preferably placed in contact with each other first, with the phosphorated derivative being added afterward.

The reaction stage may take place, for example, at a temperature between 0 and 100°C, and preferably between 20 and 60°C.

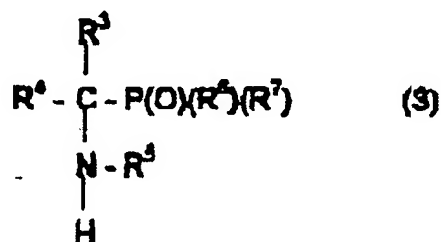
The molar ratio of the phosphorated derivative to the carbon compound is preferably greater than 1.

The molar ratio of the carbon compound to the primary amine preferably ranges from 0.8

Following the reaction stage, the mixture contains a secondary amine, which is likewise an object of the present invention. If necessary, this secondary amine can be isolated in any appropriate way.

Specifically, the mixture may be acidified by means of an aqueous solution of hydrochloric acid, to form a hydrochloride of the secondary amine, with an organic solvent (such as an ether) being added to the mixture in order to solubilize the fractions to be eliminated. The aqueous phase is then isolated, and sodium carbonate is added to this aqueous phase in order to release the secondary amine. The latter compound is then extracted with an organic solvent (such as an ether), for subsequent isolation after the solvent has been evaporated.

The secondary amine may be represented by the following formula:



in which the R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 radicals have the same meanings indicated earlier.

The secondary amine may be used in the preparation of a nitroxide.

After the secondary amine has been formed, the procedure for preparing this nitroxide includes an oxidation stage for this secondary amine, which can replace its $>\text{N}-\text{H}$ group with an $>\text{N}-\text{O}_x$ group. Several appropriate methods are listed (non-exclusively) below:

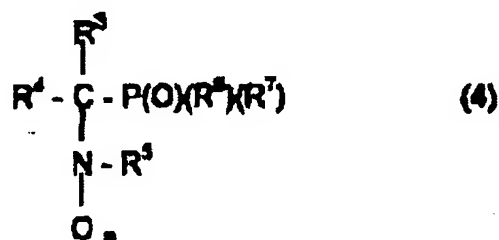
- Reaction of the secondary amine with hydrogen peroxide, whose principle is taught by European patent No. EP 0 488 403;
- Reaction of the secondary amine with dimethyldioxirane, according to the principle taught by R.W. Murray and M. Singh in Tetrahedron Letters, Vol. 29, No. 37 (1988), pp. 4677-4680 (or by U.S. patent No. 5,087,752);
- Reaction of the secondary amine with metachloroperbenzoic acid (MCPBA), according to the principle taught in J. Am. Chem. Soc., Vol. 89, No. 12 (1967), pp. 3055-3056.

The methods described in the applications for European patent No. EP 0 157 738 and for British patent No. GB 1 199 351 may also be used.

Regarding the MCPBA oxidation method, the oxidation is preferably accomplished under the following conditions:

- A molar ratio of the secondary amine to the MCPBA of 0.5 to 1, and, yet more preferably, of 0.8 to 1;
- A temperature between -10°C and $+10^{\circ}\text{C}$; and
- The use of an inert solvent, for better control of the exothermy of the reaction. This solvent may, for example, be selected from among the family of chlorinated solvents, such as dichloromethane or chloroform.

The nitroxide may be represented by the following formula:



in which the R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 radicals have the same meanings indicated hereinabove.

After this MCPBA oxidation stage, the nitroxide may be purified (for example, by elution in a silica column) and then isolated after the evaporation of any solvents whose use may have been necessary.

METHODS OF IMPLEMENTING THE INVENTION

The following abbreviations are used in the examples:

Per. Benz.	=	Benzoyl peroxide
AIBN	=	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
Tempo	=	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy
DTBN	=	di-tert-butyl nitroxide

Example 1:

a) *Synthesis of 2,2-dimethyl-1-(1,1-dimethylethyl-amine)propyl diethyl phosphonate*

The following compounds are mixed, at room temperature in a nitrogen atmosphere, in a 250 ml two-necked balloon flask equipped with magnetic stirring means and a dropping funnel: 6.68 g (0.077 mole) of pivalaldehyde and 5.62 grams (0.077 mole) of tert-butyl amine. The mixture is brought to a temperature of 30°C for one hour. The mixture is then returned to room temperature, and 26.23 g (0.19 mole) of room-temperature diethyl phosphate are added, drop by drop, to the mixture. The mixture is then brought to 40°C and stirred for 24 hours.

The mixture is then returned to room temperature, 20 ml of diethyl ether are added, and the mixture is cooled to 10°C. The mixture is then acidified with an aqueous solution containing 5% hydrochloric acid by volume, until a pH of 3 is obtained in the aqueous phase. Then 120 ml of diethyl ether are added. Then 10 g of pure hydrogenated sodium carbonate are added, until a pH of 8 is obtained in the aqueous phase. Then the amine is extracted through four successive extractions, each with 60 ml of diethyl ether. The resulting organic phase is then dried with approximately 5 g of anhydrous sodium sulfate. After filtration, the solvent is evaporated, first by means of a rotary evaporator at 40°C and at pressure of 1 mbar, and then with the aid of a vacuum gradient at pressure of 0.2 mbar. The result is 19.36 g of 2,2-dimethyl-1-(1,1-dimethylethylamine)propyl diethyl phosphonate. The NMR [nuclear magnetic resonance] characteristics of this product are listed below.

¹H NMR in CDCl₃:

0.99 ppm	(s; 9H; tBu)
1.06 ppm	(s; 9H; tBu)
1.28 ppm	(t; 6H; J _{H-H} = 7.1 Hz; CH ₃)
2.69 ppm	(d; 1H; J _{H-P} = 17.9 Hz; the H has some P)
4.06 ppm	(solid; 4H; J _{H-H} = 7.1 Hz; CH ₂)

¹H NMR in CDCl₃:

16.49 ppm	(d; J _{C-P} = 5.5 Hz; <u>CH</u> ₃ -CH ₂)
-----------	--

27.90 ppm (d; $J_{C-P} = 6.1$ Hz; $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C}$)

30.74 ppm (s; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-N}$)

35.24 ppm (d; $J_{C-P} = 9.6$ Hz; $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C}$)

50.93 ppm (s; $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-N}$)

59.42 ppm (d; $J_{C-P} = 132.9$ Hz; $\underline{\text{C}}\text{H}$)

61.39 ppm (d; $J_{C-P} = 7.1$ Hz; $\underline{\text{C}}\text{H}_2$)

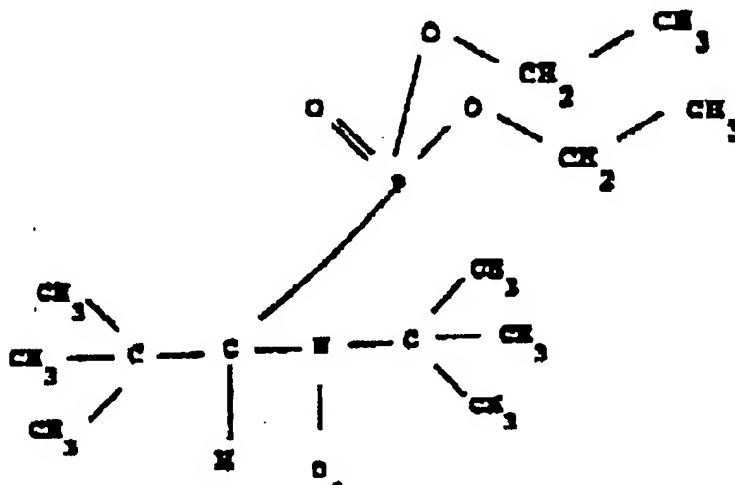
^{31}P NMR in CDCl_3 :

29.84 ppm

b) Synthesis of N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

First, 2.28 grams (0.0082 mole) of the amine prepared in Section a) above are dissolved in 5 ml of room-temperature dichloroethane. The resulting solution is then placed in a balloon flask that has been cooled to 0°C and that is equipped with magnetic stirring means. Then, drop by drop, 1.29 g (0.0075 mole) of metachloroperbenzoic acid (MCPBA) in 5 ml of dichloromethane are added. After 6 hours of stirring at room temperature, a saturated aqueous NaHCO_3 solution is added to the mixture until CO_2 is released (i.e., approximately 30 ml of this solution). The organic phase is recovered and dried with approximately 5 g of sodium sulfate. The solvent is then removed, first by means of a rotary evaporator at 40°C at pressure of 1 mbar, and then with the aid of a vacuum gradient at pressure of 0.2 mbar. A quantity of 1.39 g of an orange oil is obtained. This oil is purified in a column 4 cm in diameter and 30 cm tall, containing 100 g of silica (Silicagel 60, with a granulometry of 0.040–0.063 mm), in the following way: A suspension is prepared that contains the 100 g of silica, mixed with 200 ml of an eluant consisting of a mixture of CH_2Cl_2 , THF [tetrahydrofuran], and pentane, in volumetric proportions of 1:1:2. The column is filled with this suspension and is allowed to stand for one hour. Then the 1.39 g of orange oil are placed at the top of the column, in the form of an 80% solution (by volume) in the eluant. At least 200 ml of eluant are required in order to purify the product. The liquid at the base of the column is recovered in 15 ml increments. The volatile fractions are then eliminated, first by means of a rotary evaporator at a temperature of 40°C , until residual pressure of 1 mbar is reached, and then with the aid of a vacuum gradient, at room temperature and under pressure of 0.2 mbar. The final product

obtained consists of 1.06 g of N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide, which has the following expanded formula:



The elemental analysis of the final product is consistent with the calculated values. The RPE [rotating platinum electrode] figures for this product are listed below:

$$a_P = 45.26 \text{ G}$$

$$a_N = 14.27 \text{ G}$$

$$g = 2.0061 \text{ (the Lande factor)}$$

[i.e., the spectroscopic splitting factor]

This radical is stable, insofar as its RPE spectrum does not show any detectable change after storage for 2 months at a temperature of 25°C.

For simplicity's sake, this product is referred to as "β-P".

Example 2:

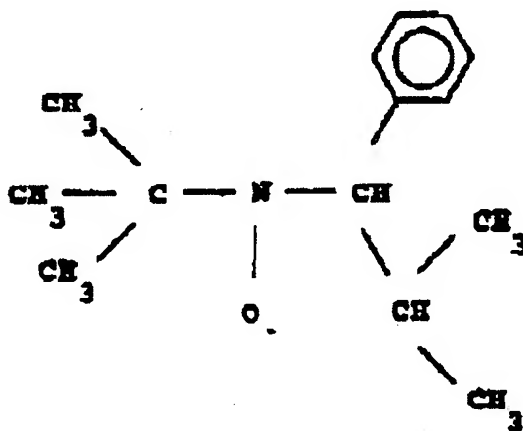
a) Synthesis of a $(CH_3)_2CH-MgBr$ magnesia solution

First, 1 gram (0.041 mole) of magnesium slivers are placed in a 250 ml two-necked balloon flask equipped with magnetic stirring means and with cooling means that include a $CaCl_2$ trap. The magnesium slivers are covered with 10 ml of diethyl ether and then with an iodine crystal (approximately 5 mg). The function of the latter ingredient is to activate the magnesium and start the reaction.

Then 5.04 g of isopropyl bromide (0.041 mole), diluted in 10 ml of diethyl ether, are added, drop by drop, using a dropper funnel. The mixture is stirred at room temperature for 3 hours.

b) Preparation of the N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

First, 0.3 gram (0.0017 mole) of phenyl N-tert-butyl nitron (PBN), in solution in 5 ml of diethyl ether, is placed in a 100 ml two-necked balloon flask equipped with magnetic stirring means and cooling means (purged with nitrogen). Then the magnesia solution prepared in a) above is added, drop by drop. Then 10 ml of distilled water are added, and the mixture is stirred at room temperature for 2 hours. An extraction is then performed, with twice 20 ml of diethyl ether. The organic phase is dried with 5 g of sodium sulfate. After filtration, the volatile fractions of the organic solution are eliminated, first with the aid of a rotary evaporator at 40°C and pressure of 1 mbar, and then with the aid of a row of vacuum cocks [i.e., a vacuum gradient], at room temperature and under pressure of 0.2 mbar. A quantity of 0.42 g of a yellow-orange liquid is obtained. Purification is then performed on silica, in the same manner described in Example 1-b), except that the eluant is a mixture of pentane and acetone, in a ratio of 90:10 by volume. The eluant is evaporated in the same way described in Example 1-b), and 0.1 g of N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide is recovered. This compound has the following expanded formula:



The elemental analysis of the final product is consistent with the calculated values. The RPE figures for this product are listed below:

$$a_N = 15.21 \text{ G}$$

$$a_H = 3.01 \text{ G}$$

This radical is stable, insofar as its RPE spectrum does not show any detectable change after storage for 2 months at a temperature of 25°C. For simplicity's sake, this product is referred to as "β-φ".

Examples 3 through 16:

At a temperature of 20°C, in a nitrogen atmosphere, 150 g of styrene, Y millimoles of trigger, and X millimoles of a stable free radical are introduced into a 0.25 liter stainless-steel reaction vessel equipped with a stirring belt and temperature-regulation means. The mixture is then brought to a given temperature T (in °C). The moment when the mixture reaches the given temperature T is defined as the moment at which the trial begins.

Samples are then taken, over time, so that the following parameters can be analyzed:

- The polymer conversion ratio (indicated in the tables as "Conv."), which corresponds to the percentage, by weight, of the solid, as obtained after the sample has been evaporated under a 25 mbar vacuum for 20 minutes at 200°C, in comparison to the initial weight of the sample;
- The weight average molecular weight (Mw) and the number average molecular weight (Mn), and therefore the polydispersity index (P), which is equal to Mw/Mn. These parameters are quantified through gel-permeation chromatography.

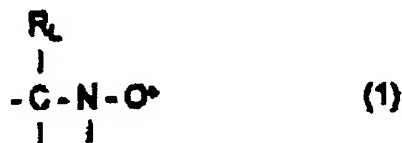
Tables 1 and 2 summarize the results in terms of the type and quantities of X and Y (i.e., the stable free radical and the trigger, respectively) that were introduced. Tables 1 and 2 show the figures for Mn, for the conversion ratio, and for the polydispersity index as a function of the duration of polymerization (starting at the initial moment). Examples 10 through 16 are comparative examples.

Example No.									
Stable free radical	Type	3	4	5	6	7	8	9	
	Quantity of substance "X" (in millimoles)	β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	β -P	
Trigger	Type								
	Quantity of substance "X" (in millimoles)	9.42	1.53	1.53	0.75	1.09	5.78	9.55	
Temperature (in °C)	Type	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	2,2'-azobis(isobutyronitrile)	2,2'-azobis(isobutyronitrile)	Benzoyl peroxide	
	Quantity of substance "X" (in millimoles)	3.76	0.62	0.62	0.31	0.81	2.74	3.8	
Mn (number average molecular weight)	Temperature	125	125	110	110	95	95	125	
	1h 40min 3h 30min 7h 20h	9,700 15,000 19,800	53,000 69,000 107,000	30,600 47,600 87,000	39,000 70,000 105,000	34,700 44,100 58,400 126,800	6,600 8,400 12,900 22,200	8,300 11,100 14,400	
Conversion ratio (in %)	1h 40min 3h 30min 7h 20h	35 52.8 70.2	33.8 50.5 78.5	17.5 30 51	17 26.5 45	14 17.7 28.4 61.6	10.4 20.2 30 53	25 44 60	
	P (polydispersity index)	1h 40min 3h 30min 7h 20h	1.13 1.16 1.17	1.35 1.53 1.47	1.15 1.18 1.38	1.2 1.39 1.52	1.64 1.50 1.43 1.59	1.33 1.27 1.25 1.14	1.14 1.11 1.10

Comparative example No.									
Stable free radical	Type	10	11	12	13	14	15	16	
		2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy		di-tert-butyl nitroxide	
	Quantity of substance "X" (in millimoles)	21.8	3.72	1.34	0.77	21.8		9.24	
Trigger	Type	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	Benzoyl peroxide	
	Quantity of substance "Y" (in millimoles)	16.94	2.85	1.03	0.62	16.94	16.94	3.71	
Temperature (in °C)		125	125	125	125	110	125	125	
Mn (number average molecular weight)	1h 40min		18,000		33,500		17,000		
	3h 30min 7h 20h	3,300	36,900	33,000	66,500			4,500	
Conversion ratio (in %)	1h 40min		19		23	0	72	0	
	3h 30min 7h 20h	16	51.8	57	61	0 0 0 0		0 0 9	
P (polydispersity index)	1h 40min		1.49		1.62		2.8		
	3h 30min 7h 20h	1.32		1.42	1.53			1.17	

CLAIMS

1. Procedure for the radical polymerization or copolymerization of at least one polymerizable monomer, in the presence of a stable radical that includes a chain having the following formula:



in which the molecular weight of the R_L radical is greater than 15.

2. Procedure according to Claim 1, characterized in that the molecular weight of R_L is greater than 30.
3. Procedure according to Claim 2, characterized in that the molecular weight of R_L is between 40 and 450.
4. Procedure according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the remaining valences of the carbon atom and of the nitrogen atom in formula (1) are linked to monovalent radicals.
5. Procedure according to any one of claims 1 to 4, characterized in that R_L includes a phosphoryl group.
6. Procedure according to Claim 5, characterized in that R_L may be represented by the following formula:



in which R_1 and R_2 , which may be identical or different, are selected from among the halogens, the alkyl radicals, the cycloalkyl radicals, the alkoxyl radicals, the aryloxy radicals, the aryl radicals, the aralkyloxy radicals, the perfluoroalkyl radicals, and the aralkyl radicals.

7. Procedure according to Claim 6, characterized in that R1 and R2 have from 1 to 20 carbon atoms.
8. Procedure according to any one of claims 1 to 4, characterized in that R_L has at least one aromatic ring.
9. Procedure according to Claim 8, characterized in that R_L is a phenyl radical.
10. Procedure according to Claim 1, characterized in that the stable free radical is N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide.
11. Procedure according to Claim 9, characterized in that the stable free radical is N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide.
12. Procedure according to any one of claims 1 to 11, characterized in that the stable free radical is present in a ratio of 0.005% to 5% by weight of the total weight of the polymerizable monomer and of the stable free radical.
13. Procedure according to any one of claims 1 to 11, characterized in that a free-radical trigger is present.
14. Procedure according to Claim 13, characterized in that the free-radical trigger is present in a ratio of 50 to 50,000 ppm, in accordance with the weight of the polymerizable monomer.
15. Procedure according to any one of claims 1 to 14, characterized in that the said procedure leads to the creation of polymers or copolymers whose average molecular weight is greater than 10,000.
16. Procedure according to Claim 15, characterized in that the said procedure leads to the creation of polymers or copolymers whose average molecular weight ranges from 100,000 to 400,000.
17. Procedure according to any one of claims 1 to 16, characterized in that the monomer-to-polymer or monomer-to-copolymer conversion ratio is greater than 50%.
18. Procedure according to any one of claims 1 to 17, characterized in that at least one polymerizable monomer is vinylaromatic.

19. Procedure according to Claim 18, characterized in that at least one vinylaromatic monomer is styrene.
20. Procedure according to any one of claims 1 to 19, characterized in that the temperature is between 90 and 120°C.
21. Procedure according to Claim 20, characterized in that the temperature is between 100 and 120°C.
22. Procedure according to any one of claims 1 to 19, characterized in that the temperature is between 120 and 200°C.